

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231859

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 L 101/00            | L S Z |        | C 0 8 L 101/00 | L S Z  |
| C 0 8 K 7/08              | K C J |        | C 0 8 K 7/08   | K C J  |
| // (C 0 8 L 101/00        |       |        |                |        |
| 23: 06                    |       |        |                |        |
| 23: 16)                   |       |        |                |        |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

|              |                  |          |   |
|--------------|------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平7-308670      | (71) 出願人 | 000187068<br>昭和高分子株式会社<br>東京都千代田区神田錦町3丁目20番地  |
| (22) 出願日     | 平成7年(1995)11月28日 | (71) 出願人 | 000206901<br>大塚化学株式会社<br>大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-313583      | (72) 発明者 | 松原 玲<br>埼玉県熊谷市曙町1丁目41番地                       |
| (32) 優先日     | 平6(1994)12月16日   | (72) 発明者 | 谷 清澄<br>徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内       |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)         | (74) 代理人 | 弁理士 三枝 英二 (外4名)                               |

(54) 【発明の名称】 摺動部材用熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保持したまま、優れた摺動性及び耐摩耗性をも付与し得る熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の摺動部材用熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填剤50～600重量部及び粒径200μm以下のポリオレフィン粉末2～20重量部が配合され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が2～35重量部含有されていることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 50～600 重量部及び粒径 200 μm 以下のポリオレフィン粉末 2～20 重量部が配合され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が 2～35 重量部含有されていることを特徴とする摺動部材用熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリオレフィン粉末がポリエチレン粉末である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリエチレン粉末が高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン及びエチレン-プロピレンコポリマーからなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒径 80 μm 以下の粉末である請求項 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリオレフィン粉末の分子量が 3 万～200 万である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 ポリオレフィン粉末の分子量が 20 万～30 万である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂からなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 低収縮剤が更に配合された請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 低収縮剤がポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、塩化ビニル、ポリカプロラクトン、セルロースアセテートブチレート、変性ポリウレタン及びスチレン-ブタジエン系エラストマーからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項 7 記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は摺動部材用熱硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、各種金属製品の代替材料としてのプラスチック材料の研究開発が盛んに行われている。このような材料に要求される特性は、その用途により様々であるが、例えば電気機器用部品の中でもマグネットスイッチ、スイッチ部品等の摺動部を有する成形品等においては成形品の耐摩耗性、摺動特性が特に重視されている。

【0003】 一方、代表的な熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂とガラス繊維とを使用して一体的に硬化成形して得られるガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂成形体は、耐衝撃性、引張り強さ、曲げ強さ等に優れている反面、摺動特性が良くないという欠点を有している。また熱硬化性樹脂の中でもメラミン樹脂のように

表面硬度が高く、耐摩耗性の優れたものもあるが、このものも表面の硬い一層が摩耗されてしまうと不飽和ポリエステル樹脂と同様に耐摩耗性は十分でなくなり、また潤滑性の点でも不十分である。

【0004】 従来、熱硬化性樹脂の耐摩耗性、摺動性を向上させる手段として特定の樹脂を添加する方法としては、四フッ化エチレン樹脂（テフロン）粉末を添加する方法（特開昭 51-81852 号公報）、ポリエチレンを添加する方法（特開昭 51-89546 号公報、特開昭 51-111284 号公報、特開昭 56-74147 号公報、特開昭 58-63752 号公報）等が提案されている。

【0005】 また、充填剤の一部に微細な強化繊維を配合する方法として従来よりアスベスト、チタン酸カリウム、ワラストナイト等を添加することが提案されており、チタン酸カリウム繊維については摺動特性及び耐摩耗性の改善効果が得られることも知られている（特開昭 58-76413 号公報、特開昭 59-176313 号公報、特開昭 62-43454 号公報等）。

【0006】 しかしながら、これら従来の方法では、摺動部材用材料として用いる場合に要求されるような高度の摺動特性及び耐摩耗性を満足できる樹脂組成物は得られなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保持したまま、優れた摺動性及び耐摩耗性をも付与し得る熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の目的を達成せんがため、種々検討した結果、下記特定組成の樹脂組成物が所望の性能を備えていることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0009】 即ち、本発明は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して無機充填剤 50～600 重量部及び粒径 200 μm 以下のポリオレフィン粉末 2～20 重量部が配合され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が 2～35 重量部含有されていることを特徴とする摺動部材用熱硬化性樹脂組成物に係る。

【0010】 本発明において熱硬化性樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を挙げることができる。

【0011】 不飽和ポリエステル樹脂としては特に制限はなく、多価アルコール、不飽和多塩基酸及び飽和多塩基酸を重縮合させたものであって、通常成形材料として使用されているものを広く使用することができる。ここで多価アルコールとしては、例えばエチレングリコー

ル、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールA、グリセリン等を例示できる。不飽和多塩基酸としては、例えば無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等を例示できる。また飽和多塩基酸としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を例示できる。

【0012】上記不飽和ポリエステル樹脂を熱硬化させるに当たっては、架橋剤、更に必要に応じて硬化剤、離型剤、増粘剤等が、該樹脂に配合されて使用される。架橋剤としては、上記不飽和ポリエステル樹脂と重合可能な重合性二重結合を有しているものである限り従来公知のものを広く使用でき、例えばスチレン、ジアリルフタレート、メタクリル酸メチル、ジビニルベンゼン、アクリルアミド、ビニルトルエン、モノクロルスチレン、アクリロニトリル、トリアリルイソシアヌレート等のビニル系単量体、ジアリルフタレートブレポリマー等が挙げられる。斯かる架橋剤の配合量としては、不飽和ポリエステル樹脂及び架橋剤の合計量100重量部当たり、通常25〜70重量部、好ましくは35〜65重量部とするのがよい。硬化剤としては、通常過酸化物が使用され、具体的には $\alpha$ -ブチルパーオキシオクトエート、ペンゾイルパーオキサイド、1,1-ジ $\alpha$ -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 $\alpha$ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジ $\alpha$ -ブチルパーオキシイソブチレート、2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ジハイドロパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキシド等の等を例示できる。離型剤としては、例えばステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、カルバナワックス、シリコンオイル、合成ワックス等が挙げられる。更に増粘剤としては、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム等の金属化合物及びイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0013】ビニルエステル樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂と同様にして使用できる。また不飽和ポリエステル樹脂の一部としてビニルエステル樹脂をブレンドして使用することもできる。

【0014】フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂のいずれを

用いてもよい。ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合には、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従来公知のものが広く使用され得るが、好ましい硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン系硬化剤を例示できる。斯かる硬化剤は、フェノール樹脂100重量部に対して通常2〜50重量部配合するのがよい。

【0015】熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合も、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えば第1級アミン、第2級アミン、酸無水物、フェノール樹脂等を例示でき、これらは一種単独で又は二種以上混合して使用される。斯かる硬化剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して通常2〜200重量部の割合で用いることができる。特に硬化剤としてフェノール樹脂を用いたものは耐熱性、耐水性に優れているため好ましい。また硬化剤として酸無水物を用いる場合には、硬化促進剤として第3級アミンやイミダゾール類等をエポキシ樹脂100重量部に対して通常0.1〜30重量部の割合で添加することができる。

【0016】メラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドとの付加縮合物、この付加縮合物を低級アルコールでエーテル化したもの等が挙げられる。

【0017】ジアリルフタレート樹脂は、アリールアルコールと無水フタル酸とをエステル化して得られるアリルフタレート又はこれを重合して得られるアリルフタレートブレポリマーを原料とし、硬化触媒として有機過酸化物を用いて得られる樹脂である。

【0018】上記フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂及びジアリルフタレート樹脂においても、特に示したものを除いて不飽和ポリエステル樹脂と同様に硬化剤、離型剤、増粘剤等を必要に応じて配合することができる。

【0019】上記各種の熱硬化性樹脂の中でも、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂及びこれらの混合物が特に好適である。

【0020】本発明において用いられる無機充填剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばガラス繊維、アスベスト、ワラストナイト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム繊維、ホウ酸マグネシウム繊維、チタン酸カリウム繊維等の繊維状物、クレー、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、無水ケイ酸等の粉末状物等を例示できる。本発明ではこれら無機充填剤は一種単独で又は二種以上混合して使用される。本発明では、特にチタン酸カリウム繊維を無機充填剤として使用することを必須の要件としている。

【0021】本発明で使用されるチタン酸カリウム繊維としては、特に制限はなく、4チタン酸カリウム繊維、6チタン酸カリウム繊維、8チタン酸カリウム繊維等を例示することができる。これらのチタン酸カリウム繊維

は、金属、金属酸化物、炭素等を表面に被覆することにより導電性が付与されたものであってもよい。また、還元性雰囲気下で焼成することにより導電性を付与された導電性チタン酸カリウム繊維を用いてもよい。チタン酸カリウム繊維の形状としては、撓動性や強度向上の観点から、平均繊維径0.1~1 $\mu$ m、平均繊維長7~30 $\mu$ m、アスペクト比7~300のものが特に好ましい。こうした形状を有するチタン酸カリウム繊維として現在市販されているものとしては商標名「ティスモ(TISMOMO)D」(大塚化学株式会社(株)製、8チタン酸カリウムウイスキー、平均繊維径0.2~0.5 $\mu$ m、平均繊維長10~20 $\mu$ m、アスペクト比20~100)、商標名「ティスモン」(大塚化学株式会社(株)製、6チタン酸カリウムウイスキー、平均繊維径0.2~0.5 $\mu$ m、平均繊維長10~20 $\mu$ m、アスペクト比20~100)、商標名「トフィカ」(日本ウイスキー株式会社(株)製、平均繊維径0.3~1 $\mu$ m、平均繊維長10~20 $\mu$ m)等を例示でき、これらはいずれも本発明において好適に使用され得る。

【0022】無機充填剤の配合量としては、熱硬化性樹脂100重量部当たり50~600重量部とするのがよい。ここで熱硬化性樹脂100重量部には、上記各種の樹脂の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含まれている。例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤との合計100重量部に対して無機充填剤を50~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂と硬化剤との合計100重量部に対して無機充填剤を50~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてアクリルフタレート樹脂を用いる場合には、アクリルフタレート樹脂100重量部に対して無機充填剤を50~600重量部配合すればよい。

【0023】無機充填剤の配合量が600重量部を超えると粘度が上昇するため成形加工性の点で不都合が生じ、逆に50重量部より少ない場合は得られる成形品の剛性や強度が不十分となる。

【0024】本発明においては、無機充填剤としてチタン酸カリウムを使用することが必須である。チタン酸カリウムは、無機充填剤中に通常2~35重量部、好ましくは4~25重量部含有されているように使用するのがよい。チタン酸カリウムの含有量が2重量部より少ないと耐摩耗性及び機械物性の改良効果が少なく、逆に35重量部を超えるとコンパウンドの作業性が悪くなり不経済であるためいずれも好ましくない。

【0025】本発明で使用されるポリオレフィン粉末は、最大粒径200 $\mu$ m以下であることが必須であり、好ましくは平均粒子径80 $\mu$ m以下、より好ましくは平

均粒子径70 $\mu$ m以下、更に好ましくは平均粒径50 $\mu$ m以下のものを用いるのがよい。粒径が200 $\mu$ mを超えるポリオレフィン粉末が樹脂組成物中に混入すると、表面に凸凹を残す恐れがあるため好ましくない。

【0026】本発明で用いられるポリオレフィン粉末としては、従来公知のものを広く使用することができる。好ましいポリオレフィン粉末としては、例えばポリエチレン粉末を挙げることができる。ポリエチレン粉末は、具体的にはエチレンモノマーを主体に重合したポリマーであり、より具体的にはエチレンを低圧法(常温で10 $^{\circ}$ C以下の条件下)で重合した高密度ポリエチレン、中圧法(30~100気圧の条件下)で重合した中密度ポリエチレン、高圧法(100気圧以上)で重合した低密度ポリエチレンが広く使用可能であり、また、特殊な条件下で重合した超高密度ポリエチレンも使用可能である。更にエチレンの一部をプロピレンで置き換えたエチレン-プロピレンコポリマーも使用可能である。これらのポリマーは、必要に応じて液体窒素等の冷媒下で粉碎分級し、粒径を調整して使用されるのがよい。

【0027】ポリオレフィン粉末の分子量としては、3万~200万のものが好ましく、20万~30万のものがより好ましく、5万~100万のものが撓動特性の改良効果が大きいために特に好ましい。

【0028】ポリオレフィン粉末の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して2~20重量部である。ポリオレフィン粉末の添加量が2重量部より少ない場合には十分な耐摩耗性を得ることができず、また20重量部を超えると機械物性、耐熱性に悪影響を及ぼす恐れがあるため、いずれも不相当である。本発明では、ポリオレフィン粉末を熱硬化性樹脂100重量部に対して3~15重量部配合するのが好ましい。尚、ここにおける熱硬化性樹脂100重量部に対するポリオレフィン粉末の配合量も、無機充填剤の配合量と同じように上記各種の樹脂の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含まれている。例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤との合計100重量部に対してポリオレフィン粉末を50~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂と硬化剤との合計100重量部に対してポリオレフィン粉末を50~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてアクリルフタレート樹脂を用いる場合には、アクリルフタレート樹脂100重量部に対して無機充填剤を50~600重量部配合すればよい。

【0029】本発明においては、チタン酸カリウム繊維とポリオレフィン粉末の添加は共に必須であり、いずれか一方を単独添加しただけでは本発明の目的とする十分な効果を得ることはできない。チタン酸カリウム繊維及

びポリオレフィン粉末の両者を添加して始めて、驚くべき相乗効果により画期的な摺動特性が得られるのである。このことは後記実施例及び比較例から明らかとなるところである。

【0030】本発明の樹脂組成物には、更に低収縮剤を配合するのが望ましい。低収縮剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、塩化ビニル、ポリカプロラクトン、セルロースアセテートブチレート、変性ポリウレタン、スチレン-ブタジエン系エラストマー等を例示できる。斯かる低収縮剤は、一種単独で又は二種以上混合して使用され得る。低収縮剤を配合することにより、低収縮性乃至無収縮性の樹脂組成物を得ることができ、耐摩耗性、高摺動性と相俟ってギア用途に極めて適した組成物を得ることができる。

【0031】本発明においては、上記の各成分に加えて、木粉、パルプ等の有機充填剤、離型剤、顔料、難燃剤等を必要に応じて用いることができる。

【0032】本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造に当っては、必要に応じ、リホンブレンダー、ニーダー、ヘンシェルミキサー等による前混合を行った後、ロールニーダー、二軸混練機、コニーダー等で混練するのがよい。本発明では、斯かる混練後に破砕或いは押出等により顆粒化してもよいし、またその他の形状にしてもよく、斯くして成形用組成物とすることができる。

【0033】このようにして得られた成形用組成物は圧縮成形、射出成形等の任意の方法で成形することができる。成形時の金型温度は、熱硬化性樹脂の種類や他の成分の配合により適宜設定することができるが、例えばエポキシ樹脂の場合には150～180℃、フェノール（ノボラック）樹脂の場合には140～190℃、不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂の場合には120～180℃とするのがよい。

【0034】上記の方法で製造された本発明の樹脂組成物は、一般の樹脂組成物に比べて極めて優れた耐摩耗性を有し、且つその他の特性は殆ど変わることがない。特筆されるのは、本発明の樹脂組成物はガラス繊維の使用が可能なことである。ガラス繊維は、樹脂組成物の耐摩耗性を著しく悪化させる傾向にあり、従来、耐摩耗性の要求される場合には限定された量でしか使用できなかった。しかし、本発明においてはガラス繊維を配合した場合でも優れた耐摩耗性を有する樹脂組成物を得ことができ、機械強度及び耐摩耗性が共に優れた極めて産業利用性の高い樹脂組成物を得ることができる。

【0035】本発明の樹脂組成物は、成形用材料として幅広く応用可能なものであるが、特に耐摩耗性の要求される部品、例えばマグネットスイッチ、スイッチ類、カム等動力伝達部等に有用性が高い。殊にマグネットスイ

ッチ等のように耐摩耗性と共に機械強度の要求される分野において、本発明は長年待望されていた極めて有用な材料を提供するものである。

【0036】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

【0037】実施例1～4及び比較例1～3

下記表1に示す配合比率の原料を双腕型ニーダを用いて混練し、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂組成物を得た。次にこれを150℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。尚、表1中のイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維及び高密度ポリエチレンは、次のものを用いた。以下の表2～表7においても同じである。

【0038】イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂：攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えた反応容器に、プロピレングリコールとイソフタル酸とを、プロピレングリコール100モル、イソフタル酸20モルの割合で仕込み、210℃まで昇温し、9時間エステル化反応を行った。次に酸価10以下で170℃まで降温し、フマル酸80モルを添加した後170～180℃で4時間、220℃で更に3時間エステル化反応を行った。酸価20以下になったところで反応を終了し、反応混合物を冷却した。次いでハイドロキノンを生仕込量に対して0.015部添加して、これにスチレンモノマーを生仕込量に対して3.5部混合してイソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂を得た。

【0039】ガラス繊維：平均繊維径13μm、平均繊維長6mm

高密度ポリエチレン：平均分子量20～30万の高分子量ポリエチレン粉末をスパイラルミルを用いて粉砕加工し、平均粒子径70μmとしたものを用いた。

【0040】上記で得られた各成形物の耐摩耗性は、図1に示すように成形品を線速度16mm/sで往復摺動させ、鋼球φ5.5mmに荷重200gをかけて1km運転させ、摩耗によって減少した体積を往復摺動前後の重量差により求める（摩耗量）と共に、また鋼球により傷付いた成形品の傷の深さを測定することにより調べた。摩擦係数は次式に従い計算により求めた。

【0041】

【数1】

$$\mu_k = \frac{FR}{Wr}$$

【0042】上記式において、 $\mu_k$ は動摩擦係数

(一)、Fは摩擦力(kgf/cm<sup>2</sup>)、Rは摩擦検出器と試料との中間距離(cm)、Wは加圧荷重(kgf/cm<sup>2</sup>)、rは試料の平均半径(cm)である。表面粗さは、表面粗さ形状測定器(商品名：サーフコム300B、(株)東京精密製)にて測定した。これらの結果

を表1に併せて示す。

\*【表1】

【0043】

\*

|                                | 実 施 例 |      |      |      | 比 較 例 |      |      |
|--------------------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|
|                                | 1     | 2    | 3    | 4    | 1     | 2    | 3    |
| イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂             | 100   | 100  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
| スチレンモノマー                       | 20    | 20   | 20   | 20   | 20    | 20   | 20   |
| 炭酸カルシウム                        | 150   | 150  | 150  | 150  | 150   | 150  | 150  |
| トールuenパーオキシベンゾエート              | 4     | 4    | 4    | 4    | 4     | 4    | 4    |
| ステアリン酸亜鉛                       | 10    | 10   | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| ガラス繊維                          | 70    | 70   | 70   | 70   | 70    | 70   | 70   |
| ティスモD                          | 5     | 10   | 20   | 10   | 0     | 10   | 0    |
| 高密度ポリエチレン                      | 5     | 10   | 10   | 20   | 0     | 0    | 10   |
| 摩擦係数(—)                        | 0.35  | 0.28 | 0.23 | 0.25 | 0.50  | 0.30 | 0.35 |
| 摩耗量(mg)                        | 0.4   | 0.28 | 0.12 | 0.2  | 2.1   | 1.6  | 1.8  |
| テスト前の表面粗さ(R <sub>max</sub> )μm | 2     | 2    | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm)              | 10    | 7    | 3    | 5    | 51    | 41   | 48   |

【0044】表1から、チタン酸カリウム繊維又は高密度ポリエチレンを単独で使用しても僅かな効果が認められるが、両者を併用するとその効果が顕著に向上することが判る。

【0045】実施例5～7及び比較例4～6

下記表2に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組

20※成物とした。これを160℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

【0046】上記で得られた各成形物の各物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表2に併せて示す。

【0047】

【表2】

|                                | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |      |
|--------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|                                | 5     | 6    | 7    | 4     | 5    | 6    |
| エポキシ樹脂                         | 65    | 65   | 65   | 65    | 65   | 65   |
| フェノール樹脂(ノボラック)                 | 35    | 35   | 35   | 35    | 35   | 35   |
| 酸化アルミニウム                       | 200   | 200  | 200  | 200   | 200  | 200  |
| ステアリン酸亜鉛                       | 10    | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| ティスモD                          | 5     | 10   | 20   | 0     | 10   | 0    |
| 高密度ポリエチレン                      | 5     | 10   | 20   | 0     | 0    | 10   |
| 摩擦係数(—)                        | 0.38  | 0.30 | 0.22 | 0.46  | 0.28 | 0.30 |
| 摩耗量(mg)                        | 0.32  | 0.24 | 0.12 | 1.5   | 1.2  | 1.32 |
| テスト前の表面粗さ(R <sub>max</sub> )μm | 2     | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm)              | 8     | 6    | 3    | 38    | 30   | 33   |

【0048】実施例8～10及び比較例7～9

下記表3に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを160℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

40 【0049】上記で得られた各成形物の各物性を実施例1と同様にして測定した。結果を表3に併せて示す。

【0050】

【表3】

11

12

|                                      | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |      |
|--------------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|                                      | 8     | 9    | 10   | 7     | 8    | 9    |
| フェノール樹脂（ノボラック）                       | 100   | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
| ヘキサメチレンテトラミン                         | 13    | 13   | 13   | 13    | 13   | 13   |
| 木粉                                   | 100   | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  |
| 炭酸カルシウム                              | 50    | 50   | 50   | 50    | 50   | 50   |
| 酸化マグネシウム                             | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| ステアリン酸                               | 5     | 5    | 5    | 5     | 5    | 5    |
| ティスモD                                | 5     | 10   | 20   | 0     | 10   | 0    |
| 高密度ポリエチレン                            | 5     | 10   | 20   | 0     | 0    | 10   |
| 摩擦係数（-）                              | 0.40  | 0.28 | 0.24 | 0.45  | 0.30 | 0.32 |
| 摩耗量（mg）                              | 0.6   | 0.4  | 0.2  | 2.6   | 2.0  | 2.2  |
| テスト前の表面粗さ（R <sub>max</sub> ） $\mu$ m | 2     | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    |
| 鋼球による成形品の傷の深さ（ $\mu$ m）              | 15    | 10   | 5    | 65    | 50   | 52   |

【0051】実施例11～14及び比較例10～12  
下記表4に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを150℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

【0052】上記で得られた各成形物の各物性を実施例\*

\*1と同様にして測定した。尚、耐摩耗性は鋼球に荷重1000gをかける以外は実施例1と同様にして求めた。結果を表4に併せて示す。

【0053】

【表4】

|                                      | 実 施 例 |      |     |      | 比 較 例 |     |      |
|--------------------------------------|-------|------|-----|------|-------|-----|------|
|                                      | 11    | 12   | 13  | 14   | 10    | 11  | 12   |
| イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂                   | 100   | 100  | 100 | 100  | 100   | 100 | 100  |
| スチレンモノマー                             | 20    | 20   | 20  | 20   | 20    | 20  | 20   |
| 炭酸カルシウム                              | 150   | 150  | 150 | 150  | 150   | 150 | 150  |
| ト-ブチルパーオキシベンゾエート                     | 4     | 4    | 4   | 4    | 4     | 4   | 4    |
| ステアリン酸亜鉛                             | 10    | 10   | 10  | 10   | 10    | 10  | 10   |
| ガラス繊維                                | 70    | 70   | 70  | 70   | 70    | 70  | 70   |
| ティスモD                                | 5     | 10   | 20  | 10   | 0     | 10  | 0    |
| 高密度ポリエチレン                            | 5     | 10   | 10  | 20   | 0     | 0   | 10   |
| 摩擦係数（-）                              | 0.7   | 0.45 | 0.4 | 0.42 | 1.0   | 0.8 | 0.85 |
| 摩耗量（mg）                              | 2.1   | 1.28 | 0.6 | 0.92 | 7.2   | 6.0 | 6.8  |
| テスト前の表面粗さ（R <sub>max</sub> ） $\mu$ m | 2     | 2    | 2   | 2    | 2     | 2   | 2    |
| 鋼球による成形品の傷の深さ（ $\mu$ m）              | 54    | 30   | 15  | 24   | 180   | 156 | 175  |

【0054】実施例15～17及び比較例13～15  
下記表5に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを160℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

【0055】上記で得られた各成形物の各物性を実施例11と同様にして測定した。結果を表5に併せて示す。

【0056】

【表5】

|                                | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |      |
|--------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
|                                | 15    | 16   | 17   | 13    | 14   | 15   |
| エポキシ樹脂                         | 65    | 65   | 65   | 65    | 65   | 65   |
| フェノール樹脂（ノボラック）                 | 35    | 35   | 35   | 35    | 35   | 35   |
| 酸化アルミニウム                       | 200   | 200  | 200  | 200   | 200  | 200  |
| ステアリン酸亜鉛                       | 10    | 10   | 10   | 10    | 10   | 10   |
| ティスモD                          | 5     | 10   | 20   | 0     | 10   | 0    |
| 高密度ポリエチレン                      | 5     | 10   | 20   | 0     | 0    | 10   |
| 摩擦係数（-）                        | 0.75  | 0.48 | 0.38 | 0.82  | 0.50 | 0.42 |
| 摩耗量（mg）                        | 1.8   | 1.2  | 0.6  | 6.0   | 5.4  | 5.8  |
| テスト前の表面粗さ（R <sub>max</sub> ）μm | 2     | 2    | 2    | 2     | 2    | 2    |
| 鋼球による成形品の傷の深さ（μm）              | 45    | 30   | 15   | 150   | 135  | 141  |

【0057】実施例18～20及び比較例16～18  
下記表6に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを160℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

\*【0058】上記で得られた各成形物の各物性を実施例11と同様にして測定した。結果を表6に併せて示す。  
【0059】  
\*【表6】

|                                | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |     |     |
|--------------------------------|-------|------|------|-------|-----|-----|
|                                | 18    | 19   | 20   | 16    | 17  | 18  |
| フェノール樹脂（ノボラック）                 | 100   | 100  | 100  | 100   | 100 | 100 |
| ヘキサメチレンテトラミン                   | 13    | 13   | 13   | 13    | 13  | 13  |
| 木粉                             | 100   | 100  | 100  | 100   | 100 | 100 |
| 炭酸カルシウム                        | 50    | 50   | 50   | 50    | 50  | 50  |
| 酸化マグネシウム                       | 5     | 5    | 5    | 5     | 5   | 5   |
| ステアリン酸                         | 5     | 5    | 5    | 5     | 5   | 5   |
| ティスモD                          | 5     | 10   | 20   | 0     | 10  | 0   |
| 高密度ポリエチレン                      | 5     | 10   | 20   | 0     | 0   | 10  |
| 摩擦係数（-）                        | 0.92  | 0.49 | 0.35 | 1.0   | 0.7 | 0.8 |
| 摩耗量（mg）                        | 2.4   | 1.2  | 0.6  | 6.0   | 5.4 | 5.8 |
| テスト前の表面粗さ（R <sub>max</sub> ）μm | 2     | 2    | 2    | 2     | 2   | 2   |
| 鋼球による成形品の傷の深さ（μm）              | 60    | 32   | 15   | 155   | 130 | 135 |

【0060】実施例21及び比較例19～20  
下記表7に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組成物とした。これを160℃、200kg/cm<sup>2</sup>で4分間加圧し、成形物とした。

【0061】上記で得られた各成形物の各物性を実施例2と同様にして測定した。結果を表7に併せて示す。  
【0062】  
【表7】



|                                  |             | 実 施 例 |       |       |
|----------------------------------|-------------|-------|-------|-------|
|                                  |             | 2 1   | 2 2   | 2 3   |
| イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂               |             | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| スチレンモノマー                         |             | 2 0   | 2 0   | 2 0   |
| 炭酸カルシウム                          |             | 1 5 0 | 1 5 0 | 1 5 0 |
| トールuenパーオキシベンゾエート                |             | 4     | 4     | 4     |
| ステアリン酸亜鉛                         |             | 1 0   | 1 0   | 1 0   |
| ガラス繊維                            |             | 7 0   | 7 0   | 7 0   |
| ティスモ D                           |             | 1 0   | 1 0   | 1 0   |
| 粉末状ポリエチレン                        | 分子量 2 5 万   | 1 0   | —     | —     |
|                                  | 分子量 1 万     | —     | 1 0   | —     |
|                                  | 分子量 2 5 0 万 | —     | —     | 1 0   |
| 摩擦係数 (—)                         |             | 0.28  | 0.30  | 0.30  |
| 摩耗量 (mg)                         |             | 0.28  | 1.2   | 1.0   |
| テスト前の表面粗さ (R <sub>max</sub> ) μm |             | 2     | 2     | 2     |
| 鋼球による成形品の傷の深さ (μm)               |             | 7     | 3 0   | 2 5   |

【0063】

\* 得る熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【発明の効果】本発明によれば、熱硬化性樹脂の有する  
 耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れ  
 た特性を保持したまま、摺動特性及び耐摩耗性を向上し\*

【図面の簡単な説明】

【図1】成形物の耐摩耗性試験方法を説明するためのグ  
 ラフである。

【図1】

